

**1/7/1**

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000962482

WPI Acc No: 1973-39737U/197328

**Stain inhibiting detergent - contains a copolymer of vinyl pyrrolidone and vinyl acetate**

Patent Assignee: HENKEL & CIE GMBH (HENK )

Number of Countries: 006 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 793420	A				197328	B
DE 2165898	A				197329	
NL 7216367	A				197329	
FR 2166112	A				197343	
JP 48078205	A				197352	
ZA 7209159	A	19731207				197406

Priority Applications (No Type Date): DE 2165898 A 19711231

Abstract (Basic): BE 793420 A

Detergents contain >=1 surfactant and active additive chosen from polyphosphates, complexants and detergents alkalis with 0.1-10% of a water soluble copolymer of vinyl pyrrolidone and vinyl acetate in molar ratio 4:1-1:4 (pref. 1:1-3:7) of mol. wt. 30,000-100,000. The copolymer prevents staining of synthetic and cellulosic textiles by reabsorption during washing.

Derwent Class: A97; D25

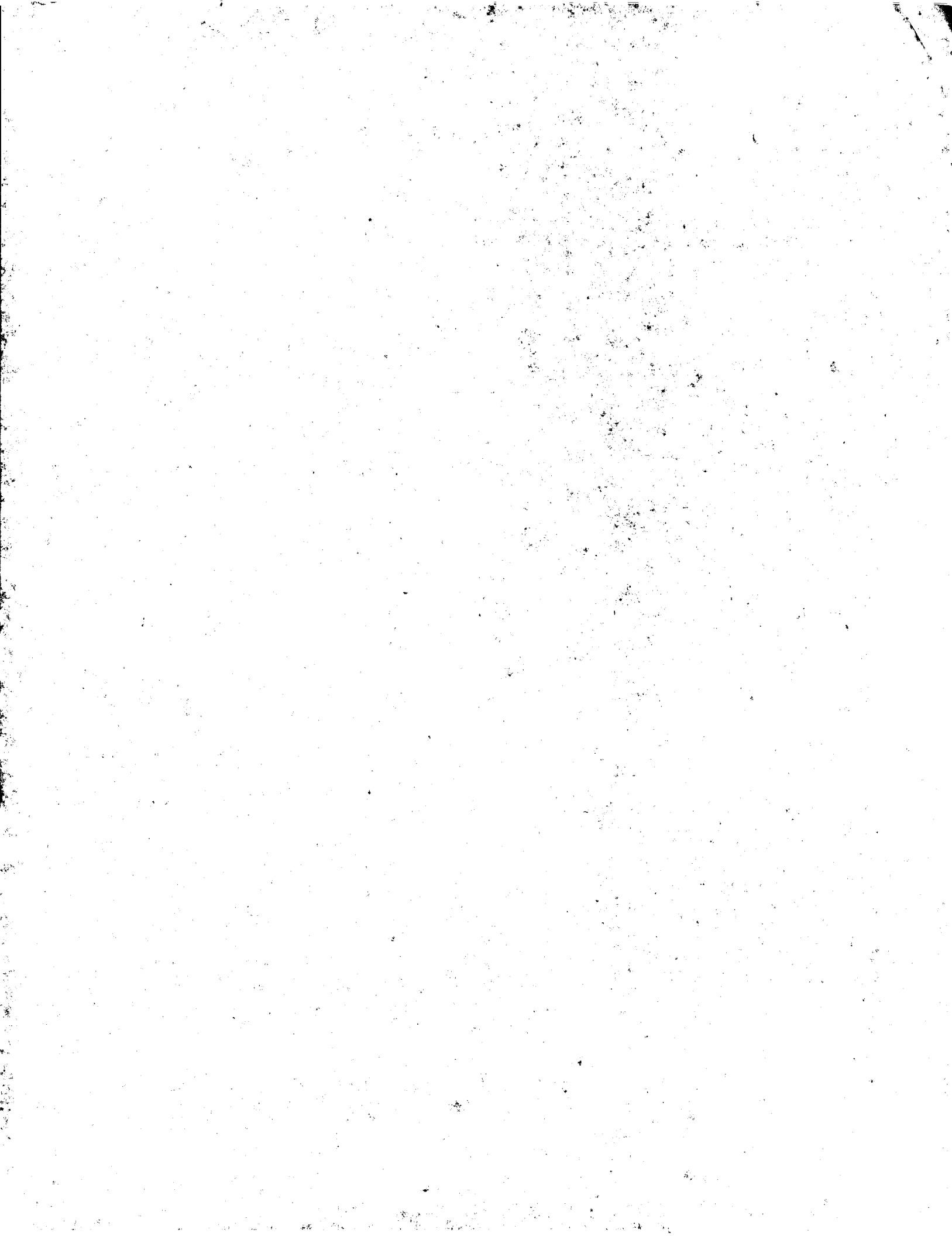
International Patent Class (Additional): C11D-000/00

?

--

--

--



## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Deutsche Kl.: 23 e, 2

## Offenlegungsschrift 2 165 898

Aktenzeichen: P 21 65 898.0

Anmeldetag: 31. Dezember 1971

Offenlegungstag: 5. Juli 1973

Ausstellungsriorität: —

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

Bezeichnung: Waschmittel mit einem Gehalt an vergrauungsverhütenden Zusätzen

Zusatz zu: —

Ausscheidung aus: —

Anmelder: Henkel &amp; Cie GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

Als Erfinder benannt: Jakobi, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 4010 Hilden;  
Schmadel, Edmund, Dipl.-Chem. Dr., 4020 Mettmann

DT 2 165 898

**Henkel & Cie GmbH**

Patentabteilung

Dr. Wa/Schr

Düsseldorf, den 29. Dez. 1971  
Henkelstr. 67

**2165898**

**P a t e n t a n m e l d u n g**

D 4366

**Waschmittel mit einem Gehalt an vergrauungsverhütenden  
Zusätzen**

Es ist bekannt, Wasch- und Reinigungsmitteln, die grenzflächenaktive Verbindungen enthalten, Stoffe zuzusetzen, die das Schmutztragevermögen der Waschflotten verbessern. Derartige, im folgenden als Vergrauungsinhibitoren bezeichnete Stoffe verhindern eine Resorption des abgelösten Schmutzes auf den gereinigten Oberflächen. Es handelt sich dabei meist um Polymere, die entweder aus Naturstoffen, wie Cellulose, Gelatine oder Leim oder durch Polymerisation von Vinylverbindungen, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Vinylazetat und Vinylpyrrolidon hergestellt werden. Auch die Polysulfonate von Vinylpolymeren sowie Polyester und Polyamide mit einem Gehalt an zur Salzbildung befähigten Carboxylgruppen wurden schon als vergrauungsinhibierende Zusätze zu Wasch- und Reinigungsmitteln empfohlen. Von den infrage kommenden Verbindungen hat jedoch nur die Carboxymethylcellulose eine größere technische Bedeutung erlangt, zumal sie in ihrer vergrauungsinhibierenden Wirkung alle bekannt gewordenen synthetischen Polymeren übertrifft. Die Carboxymethylcellulose und die Mehrzahl der genannten synthetischen Polymeren besitzen jedoch den Nachteil, daß ihre vergrauungsverhütende Wirkung auf Cellulosefasern beschränkt ist, während sie beim Waschen von synthetischem Fasermaterial, chemisch abgewandelter Cellulose oder veredelter Baumwolle weitgehend unwirksam sind. Dieser Nachteil macht sich insbesondere gegenüber weißen Textilien aus Polyester- oder Polyoleinfaser, bügelfrei ausgerüsteter Baumwolle sowie Mischgeweben aus den genannten

Synthesefasern mit Cellulosefasern bemerkbar, die beim Gebrauch trotz häufigen Wäschens vergrauen und somit unansehnlich werden können. Die vorgenannten Polyester und Polyamide führen zwar zu einer wesentlichen Verbesserung, jedoch können sie im Gegensatz zu Vinylpolymeren durch stark alkalische Waschmittelsalze teilweise verseift werden.

Es bestand die Aufgabe, ein Mittel zu entwickeln, das die obengenannten Nachteile nicht besitzt.

Gegenstand der Erfindung sind Waschmittel mit einem Gehalt an mindestens einer oberflächenaktiven Waschaktivsubstanz und mindestens einem Aufbausalz aus der Klasse der Polymerphosphate, Sequestrierungsmittel und Waschalkalien sowie einer wasserlöslichen Verbindung aus der Klasse der Vinylpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß das in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% anwesende Vinylpolymere aus einem Copolymeren des Vinylpyrrolidons mit Vinylacetat im Molverhältnis 4 : 1 bis 1 : 4 besteht und ein Molekulargewicht von 30 000 100 000 aufweist.

Die Herstellung der Copolymeren kann in bekannter Weise durch Polymerisation von Gemischen aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat mithilfe radikalbildender Katalysatoren, insbesondere Peroxiden, bei Temperaturen zwischen 0 und 120°C in wäßriger Suspension oder in Gegenwart inerter Lösungsmittel, wie gesättigte oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Äther oder Ester, erfolgen. Die Copolymeren sind in Wasser bzw. in wäßrigen Netzmittellösungen löslich. Zur Charakterisierung kann die spezifische Viskosität dienen, die in bei einer 1 gewichtsprozentigen Lösung in Aceton 0,1 bis 0,25, in einem Gemisch aus 99 Gew.-% Wasser und 1 Gew.-% Isopropanol 0,1 bis 0,5 und in wäßriger 1 n NaNO<sub>3</sub>-Lösung 0,1 bis 0,5 beträgt. Bevorzugt werden Copolymeren verwendet, bei denen das Molverhältnis von Vinylpyrrolidon zu Vinylacetat 1 : 1 bis 3 : 7 beträgt.

Außer den vorgenannten Copolymeren enthalten die Waschmittel übliche oberflächenaktive Waschaktivsubstanz, wie anionische, nichtionische und zwitterionische Detergentien, ferner nichtoberflächenaktive Aufbausalze, beispielsweise kondensierte Phosphate, Sequestrierungsmittel und Waschalkalien sowie ggf. weitere, in Waschmittelrezepturen übliche Hilfs- und Zusatzstoffe.

Geeignete Waschrohstoffe sind solche vom Sulfonat- oder Sulfattyp, beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, insbesondere n-Dodecylbenzolsulfonat, ferner Olefinsulfonate, wie sie beispielsweise durch Sulfonierung primärer oder sekundärer aliphatischer Monoolefine mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse erhalten werden, sowie Alkylsulfonate, wie sie aus n-Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind. Geeignet sind ferner  $\alpha$ -Sulfofettsäureester, primäre und sekundäre Alkylsulfate sowie die Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten höhermolekularen Alkoholen.

Weitere Verbindungen dieser Klasse, die ggf. in den Waschmitteln vorliegen können, sind die höhermolekularen sulfatierten Partialäther und Partialester von mehrwertigen Alkoholen, wie die Alkalosalze der Monoalkyläther bzw. der Monofettsäureester des Glycerinmonoschwefelsäureesters bzw. der 1,2-Dioxypropansulfonsäure. Ferner kommen Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten Fettsäureamiden und Alkylphenolen sowie Fettsäuretauride und Fettsäureisothionate infrage.

R&amp;D ORIGINAL

Weitere geeignete anionische Waschrohstoffe sind Alkali-seifen von Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs, z.B. die Natriumseifen von Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Als zwitterionische Waschrohstoffe kommen Alkylbetaine und insbesondere Alkylsulfobetaine infrage, z.B. das  $\beta$ -(N,N-Dimethyl-N-alkylammonium)-propan-1-sulfonat und  $\beta$ -(N,N-Dimethyl-N-alkylammonium)-2-hydroxypropan-1-sulfonat.

Die anionischen Waschrohstoffe können in Form der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin, vorliegen. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, soll dieser bevorzugt geradkettig sein und 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten im Mittel 6 bis 16 Kohlenstoffatome.

Als nichtionische oberflächenaktive Waschaktivsubstanzen kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von Alkoholen, Fettsäuren und Alkylphenolen infrage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest enthalten. Besonders geeignet sind Polyglykolätherderivate, in denen die Zahl der Äthylenglykoläthergruppen 5 bis 15 beträgt und deren Kohlenwasserstoffreste sich von geradkettigen, primären Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder von Alkylphenolen mit einer geradkettigen, 6 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylkette ableiten. Durch Anlagerung von 3 bis 15 Mol Propylenoxid an die letztgenannten Polyäthylenglykoläther oder durch Überführen in die Acetale werden Waschmittel erhalten, die sich durch ein besonders geringes Schaumvermögen auszeichnen.

BAD ORIGINAL

309827/0967

- 5 -

Weitere geeignete nichtionische Waschrohstoffe sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten. Auch nichtionische Verbindungen vom Typ der Aminoxide und Sulfoxide, die ggf. auch äthoxyliert sein können, sind verwendbar.

Zu den Aufbausalzen zählen die Tripolyphosphate, insbesondere das Pentanatriumtriposphat. Die Triphosphate können auch im Gemisch mit höher kondensierten Phosphaten, wie Tetraphosphaten, oder ihren Hydrolyseprodukten, wie sauren oder neutralen Pyrophosphaten, vorliegen.

Die kondensierten Phosphate können auch ganz oder teilweise durch organische, komplexierend wirkende Aminopolycarbonsäuren ersetzt sein. Hierzu zählen insbesondere Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure und Äthylendiaminetetraessigsäure. Geeignet sind ferner die Salze der Diäthylentriaminopentaessigsäure sowie der höheren Homologen der genannten Aminopolycarbonsäuren. Diese Homologe können beispielsweise durch Polymerisation eines Esters, Amids oder Nitrils des N-Essigsäureaziridins und anschließende Verseifung zu carbonsauren Salzen oder durch Umsetzung von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 mit chloressigsäuren oder bromessigsäuren Salzen in alkalischem Milieu hergestellt werden. Weitere geeignete Aminopoly-

carbonsäuren sind Poly-(N-bernsteinsäure)-äthylenimine und Poly-(N-tricarballysäure)-äthylenimine vom mittleren Molekulargewicht 500 bis 500 000, die analog den N-Essigsäurederivaten erhältlich sind.

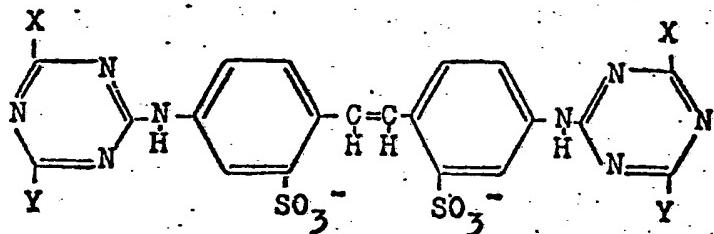
Weiterhin können komplexierend wirkende polyphosphonsäure Salze anwesend sein, z.B. die Alkalosalze von Aminopolyphosphonsäuren, insbesondere Aminotri-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Methylenphosphonsäure, Äthylendiphosphonsäure sowie Salze der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Auch Gemische der vorgenannten Komplexierungsmittel sind verwendbar.

Als Waschalkalien kommen z.B. Alkalisilikate infrage, insbesondere Natriumsilikat, in dem das Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  1 : 3,5 bis 1 : 1 beträgt. Weiter geeignete Waschalkalien sind Carbonate, Bicarbonate und Borate des Natriums oder Kaliums. Die Menge der alkalisch reagierenden Stoffe einschließlich der Alkalisilikate und Phosphate soll so bemessen sein, daß der pH-Wert einer gebrauchsfähigen Lauge für Grobwäsche 9 bis 12 für Feinwäsche 6 bis 9 beträgt.

Als weiterer Mischungsbestandteil kommen Sauerstoff abgebende Bleichmittel, wie Alkaliperborate, -percarbonate, -perpyrophosphate und -persilikate sowie Harnstoffperhydrat infrage. Bevorzugt wird Natriumperborat-tetrahydrat verwendet. Zwecks Stabilisierung der Perverbindingen können die Mittel Magnesiumsilikat enthalten, beispielsweise in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Perborat. Zur Textilwäsche bei Temperaturen unterhalb 70°C anzuwendende Mittel, sogenannte Kaltwaschmittel können Bleichaktivatoren aus der Klasse der N- und O-Acylverbindungen, insbesondere Tetra-

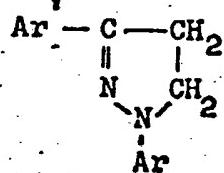
acetyläthylendiamin oder Tetraacetylglykouril, als Pulverbestandteil enthalten. Die aus dem Bleichaktivator oder aus der Perverbindung bestehenden Pulverpartikel können mit Hüllesubstanzen, wie wasserlöslichen Polymeren, Fettsäuren oder aufgranulierten Salzen, wie Alkalisilikaten, Natriumsulfat oder Dinatriumhydrogenphosphat, überzogen sein, um eine Wechselwirkung zwischen der Perverbindung und dem Aktivator während der Lagerung zu vermeiden.

Die Waschmittel können ferner optische Aufheller enthalten, insbesondere Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze der Formel:



in der X und Y die folgende Bedeutung haben: NH<sub>2</sub>, NH-CH<sub>3</sub>, NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>-N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH, N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, Morpholino, Dimethylmorpholino, NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>3</sub>H, OCH<sub>3</sub>, Cl, wobei X und Y gleich oder ungleich sein können. Besonders geeignet sind solche Verbindungen, in denen X eine Anilino- und Y eine Diäthanolamino- oder Morpholinogruppe darstellen.

Weiterhin kommen optische Aufheller vom Typ der Diarylpyrazoline nachstehender Formel infrage:



BAD ORIGINAL

In dieser Formel bedeuten Ar und Ar' Arylreste, wie Phenyl, Diphenyl oder Naphthyl, die weitere Substituenten tragen können, wie Hydroxy-, Alkoxy-, Hydroxylalkyl-, Amino-, Alkylamino-, Acylamino-, Carboxyl-, Sulfonsäure- und Sulfonamidgruppen oder Halogenatome. Bevorzugt wird ein 1,3-Diarylpyrazolinderivat verwendet, in dem der Rest Ar eine p-Sulfonamidophenylgruppe und der Rest Ar' eine p-Chlorphenylgruppe darstellt. Weitere geeignete Weißtöner sind solche vom Typ der Naphthotriazolstilbensulfonate, Äthylenbis-benzimidazole, Äthylen-bis-benzoxazole, Thiophen-bis-benzoxazole, Dialkylaminocumarine und des Cyanoanthracens. Auch Gemische von optischen Aufhellern sind verwendbar.

Die Mittel können ferner Enzyme aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische enthalten. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe verwendet, die gegenüber Alkali, Perverbindungen und anionische Waschaktivsubstanzen relativ beständig sind und auch bei Temperaturen 50° und 70° noch nicht nennenswert inaktiviert werden.

Weitere Bestandteile, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, sind Neutralsalze, insbesondere Natriumsulfat, bacteriostatische Stoffe, wie halogenierte Phenoläther und -thioäther, halogenierte Carbanilide und Salicylanilide sowie halogenierte Diphenylmethane, ferner Farb- und Duftstoffe.

Flüssige Mittel können außerdem hydrotrope Substanzen und Lösungsmittel enthalten, wie Alkalosalze der Benzol-Toluol- oder Xyloolsulfonsäure, Harnstoff, Glycerin, Polyglycerin, Di- oder Triglykol, Polyäthylenglykol, Äthanol, i-Propanol und Ätheralkohole.

Gegebenenfalls können die Waschmittel noch bekannte Schaumdampfungsmittel enthalten, wie gesättigte Fettsäuren oder deren Alkalimetallseifen mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen, höhermolekulare Fettsäureester bzw. Triglyceride oder Trialkylmelamine.

Zur weiteren Steigerung des Schmutztragevermögens können noch weitere bekannte Vergrauungsinhibitoren, insbesondere Natriumcelluloseglykolat (Carboxymethylcellulose) zugesetzt werden. Die gemeinsame Verwendung der erfindungsgemäß Copolymeren und des Celluloseglykolats ist insbesondere bei der Reinigung von Textilien aus Cellulosefasern und Synthesefasern enthaltenden Mischgeweben von Vorteil.

Die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Waschmittel hängt weitgehend von deren Einsatzgebiet ab. Der Gehalt an den erfindungsgemäß zu verwendenden Vergrauungsinhibitoren beträgt in den zusammengesetzten Waschmitteln 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gewichtsprozent. Die Differenz von 90 bis 99,9, vorzugsweise 95 bis 99,8 Gewichtsprozent entfällt auf sonstige Waschmittelbestandteile, deren quantitative Zusammensetzung folgendem Schema entsprechen kann (Angaben in Gewichtsprozent):

1 bis 40 % mindestens einer Verbindung aus der Klasse der anionischen, nichtionischen und zwitterionischen Waschaktivsubstanzen,

10 bis 80 % mindestens eines nichtoberflächenaktiven, reinigungsverstärkend bzw. komplexierend wirkenden Aufbausalzes,

10 bis 50 % einer Perverbindung, insbesondere kristallwasserhaltiges oder wasserfreies Natriumperborat, sowie deren Gemische mit Stabilisatoren und Aktivatoren, 0,1 bis 20 % sonstige Hilfs- und Zusatzstoffe.

Die Waschaktivsubstanzen können bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 70 % aus Verbindungen vom Sulfonat- und bzw. oder Sulfattyp, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 40 % aus nichtionischen Verbindungen vom Polyglykoläthertyp und bis zu 100 %, vorzugsweise 10 bis 50 % aus Seife bestehen. Die Aufbausalze können bis zu 100 %, vorzugsweise 25 bis 95 % aus Alkalimetalltriposphaten und deren Gemischen mit Alkalimetallpyrophosphaten, bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 50 % aus einem Alkalimetallsalz eines Komplexierungsmittels aus der Klasse der Polyphosphonsäuren, Nitritotriessigsäure, Äthylendiaminotetraessigsäure und bis zu 100 %, vorzugsweise 5 bis 75 % aus mindestens einer Verbindung aus der Klasse der Alkalimetallsilikate, Alkalimetallcarbonate und Alkalimetallborate zusammengesetzt sein.

Zu den sonstigen Hilfs- und Zusatzstoffen zählen neben den optischen Aufhellern insbesondere die Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln in einer Menge bis zu 5 %, vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 3 % anwesend sein können, ferner die Enzyme, die in einer Menge bis zu 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3 % vorliegen können und die Carboxymethylcellulose, deren Anteil bis zu 5 %, vorzugsweise 0,2 bis 3 %, betragen kann.

Beispiele

Die vergrauungsinhibierende Wirkung der in den folgenden Beispielen beschriebenen Verbindungen wurde nach der bekannten "Soil-Redeposition"-Methode geprüft [vergl. H. STÜPEL "Textil-Praxis" Bd. 3, Seite 264 (1954)]. Dabei werden in einer Laborwaschmaschine (Lauder-Ometer <sup>®</sup>, ATLAS, Chicago USA) jeweils 4 Läppchen aus dem zu untersuchenden Gewebe von 8,3 g Gesamtgewicht zusammen mit 1,3 g eines künstlich anschmutzten Baumwollgarnes 30 Minuten bis zu dreimal gewaschen. Danach wird der Reflexionswert mit einem Photometer (Elrepho <sup>®</sup> der Firma CARL ZEISS, unter Verwendung des Filters Nr. 6) ermittelt.

Die zur Anschmutzung des Baumwollgarnes benutzte praxisnahe Staub/Hautfettkombination besteht aus einem Gemisch von Kaolin, Eisenoxidschwarz, Ruß und synthetischem Hautfett (aus 1/3 Fettsäuren, 1/3 Fett und 1/3 Kohlenwasserstoffen). Das Baumwollgarn enthält nach der Anschmutzung ca. 11 % Pigmente und ca. 2 % Hautfett.

Verwendet wurde ein Waschmittel der Zusammensetzung (in Gewichtsprozent):

- 8 % n-Dodecylbenzolsulfonat (Na-Salz)
- 3 % Oleylalkohol mit 10 Äthylenglykoläthergruppen
- 3 % Na-Seife aus gesättigten C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>-Fettsäuren
- 40 % Pentanatriumtriposphat
- 22 % Natriumperborat
- 3,5 % Natriumsilikat (Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>=1:3,3)
- 2,5 % Magnesiumsilikat
- 0,2 % Na-Nitrilotriacetat
- 0,3 % optische Aufheller

Diesem Mittel wurden 4 % an Vergrauungsinhibitoren zugesetzt. Die Differenz bis 100 % entfiel auf Natriumsulfat.

309827/0967

Die Anwendungskonzentration der Waschmittel betrug 5 g/l, die Härte des Wassers 10°dH. Die Textilproben aus Synthesegewebe sowie die Mischgewebe aus veredelter Baumwolle und Synthesefaser wurden bei 40 bis 60°C, die aus veredelter Baumwolle bei 95°C gewaschen. Das Gewichtsverhältnis von Textilgut zu Waschflotte (Flottenverhältnis) betrug 1 : 30 bzw. 1 : 12. Nach einer Waschdauer von 30 Minuten wurden die Textilproben viermal mit destilliertem Wasser gespült. Nach drei Waschbehandlungen wurde der Weißgrad der Proben auf photometrischem Wege bestimmt. Zum Vergleich wurden Waschversuche ohne Anwendung eines Vergrauungsinhibitors durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Aus den Remissionswerten geht hervor, daß bei Anwendung der erfindungsgemäßen Polymeren in allen Versuchen eine geringere Vergrauung der Textilfasern eintritt. Wurde anstelle der erfindungsgemäßen Mittel Carboxymethylcellulose verwendet, so wurde bei den Geweben aus Synthesefasern bzw. solchen aus ausgerüsteter Baumwolle keine nennenswerte Verbesserung gegenüber dem Vergleichswert ohne Vergrauungsinhibitor erreicht, d.h. die Zunahme der Remissionswerte lag unter 1 %.

BAD ORIGINAL

Es wurden folgende Polymere verwendet:

A. Copolymeres aus 70 Mol-% Vinylpyrrolidon und 30 Mol-% Vinylacetat; spezifische Viskosität (1g in 100 g Lösungsmittel):

in Aceton 0,136

in Wasser/Isopropanol (Gew.-Verh. 99 : 1) 0,235

in 1 n  $\text{NaNO}_3$ -Lösung 0,225

B. Copolymeres aus 60 Mol-% Vinylpyrrolidon und 40 Mol-% Vinylacetat; spezifische Viskosität:

in Aceton 0,235

in Wasser/Isopropanol 0,293

in 1 n  $\text{NaNO}_3$ -Lösung 0,315

C. Copolymeres aus 50 Mol-% Vinylpyrrolidon und 50 Mol-% Vinylacetat; spezifische Viskosität:

in Aceton 0,136

in Wasser/Isopropanol 0,168

in 1 n  $\text{NaNO}_3$ -Lösung 0,163

D. Copolymeres aus 30 Mol-% Vinylpyrrolidon und 70 Mol-% Vinylacetat; spezifische Viskosität in Aceton 0,136 (in Wasser/Isopropanol und  $\text{NaNO}_3$  nicht vollständig bzw. unter Trübung löslich)

Textilmaterial Waschtemperatur Flottenverhältnis	Zahl der Versuche	R e m i s s i o n s w e r t e				
		Copolymeres	A	B	C	D
1. Baumwolle hochveredelt 95°C 1 : 12	1	60,7	61,1	62,1	62,4	60,1
	3	58,4	58,1	60,4	62,2	53,4
2. Polypropylen 95°C 1 : 30	1	38,9	38,4	43,8	40,1	35,0
	3	29,8	28,6	38,1	29,9	22,9
3. Polyester 60°C 1 : 30	1	67,3	65,3	75,6	74,9	58,8
	3	60,8	61,1	75,9	75,0	47,6
4. Polyamid 60°C 1 : 30	1	77,1	77,4	77,5	77,6	76,8
5. Polyacrylnitril 40°C 1 : 30	1	77,5	76,2	77,7	78,1	72,5
	3	75,7	73,4	76,2	75,6	71,5
6. Mischgewebe aus Polyester und veredelter Baum- wolle 60° 1:30	1	-	-	76,6	76,6	74,8
	3	-	-	78,6	79,8	73,8

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Waschmittel mit einem Gehalt an mindestens einer oberflächenaktiven Waschaktivsubstanz und mindestens einem Aufbausalz aus der Klasse der Polymerphosphate, Sequestrierungsmittel und Waschalkalien sowie einer wasserlöslichen Verbindung aus der Klasse der Vinylpolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß das in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% anwesende Vinylpolymere aus einem Copolymeren des Vinylpyrrolidons mit Vinylacetat im Molverhältnis 4 : 1 bis 1 : 4 besteht ein Molekulargewicht von 30 000 bis 100 000 aufweist.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Vinylpyrrolidon zu Vinylacetat in den Copolymeren 1 : 1 bis 3 : 7 beträgt.
3. Mittel nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-% an Carboxymethylcellulose enthalten.

ORIGINAL INSPECTED

/ /



INVESTOR IN PEOPLE

**Application No:** GB 0229146.6  
**Claims searched:** 1-17

**Examiner:** Dr Paul R Minton  
**Date of search:** 24 June 2003

## Patents Act 1977 : Search Report under Section 17

### Documents considered to be relevant:

Category	Relevant to claims	Identity of document and passage or figure of particular relevance	
X	1,11-17	EP 0786517 A1	(UNILEVER). See particularly lines 27-30, page 2, lines 44 & 47-48, page 4 and claims 1, 6 & 8.
X	1,11-15,17	EP 0403062 A2	(CLOROX). See particularly line 29, page 2, lines 13-15, page 3 and claims 1, 5 & 9.
X	1-12	GB 2043082 A	(L'OREAL). See particularly line 23, page 2 to line 17, page 3, lines 9-10, page 4 and Examples 1-14, G & H.
X	1,2,5, 6,11-15	GB 1602420 A	(L'OREAL). See particularly claims 1, 5, 7 & 17.
X	1,11-15,17	EP 0957156 A1	(PROCTER & GAMBLE). See particularly paragraphs [0013] & [0047].
A		WO 1991/000302 A1	(GAF). See whole document.

### Categories:

X Document indicating lack of novelty or inventive step	A Document indicating technological background and/or state of the art.
Y Document indicating lack of inventive step if combined with one or more other documents of same category.	P Document published on or after the declared priority date but before the filing date of this invention.
& Member of the same patent family	E Patent document published on or after, but with priority date earlier than, the filing date of this application.

### Field of Search:

Search of GB, EP, WO & US patent documents classified in the following areas of the UKC<sup>V</sup>:

C5D

Worldwide search of patent documents classified in the following areas of the IPC<sup>7</sup>:

C11D

The following online and other databases have been used in the preparation of this search report:

WPI, EPODOC, JAPIO, CAS ONLINE

THIS PAGE BLANK (USPTO)